

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-297680**

(43)Date of publication of application : **17.10.2003**

(51)Int.Cl.

H01G 9/02
H01M 2/16
// H01M 10/40

(21)Application number : **2002-035352**

(71)Applicant : **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**

(22)Date of filing : **13.02.2002**

(72)Inventor : **AIZAWA WAKANA
MIDORIKAWA MASATOSHI
TSUKUDA TAKAHIRO
TAKAOKA KAZUCHIYO**

(30)Priority

Priority number : **2001130645** Priority date : **27.04.2001** Priority country : **JP**
2002024333 **31.01.2002** **JP**

(54) SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for an electrochemical element exhibiting excellent heat resistance and electrolyte holding capacity.

SOLUTION: A nonwoven fabric comprising heat resistant fibers and fibrillation liquid crystal polymer fibers is subjected to at least one surface treatment selected from low temperature plasma processing, surfactant processing, grafting, sulfonation, fluorination, hydroentaglement process, and resin coating thus producing a separator for an electrochemical element, e.g. a capacitor.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特願2003-297680

(P2003-297680A)

(43)公開日 平成15年10月17日(2003.10.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 G 9/02	3 0 1	H 01 G 9/02	3 0 1 5 H 02 1
H 01 M 2/16		H 01 M 2/16	P 5 H 02 9
// H 01 M 10/40		10/40	Z
		H 01 G 9/00	3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数18 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願2002-35352(P2002-35352)	(71)出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22)出願日	平成14年2月13日(2002.2.13)	(72)発明者	相澤 和佳奈 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001-130645(P2001-130645)	(72)発明者	緑川 正敏 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
(32)優先日	平成13年4月27日(2001.4.27)	(72)発明者	佃 貴裕 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2002-24333(P2002-24333)		
(32)優先日	平成14年1月31日(2002.1.31)		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学素子用セパレータ

(57)【要約】

【課題】耐熱性および電解液保持能力に優れた電気化学素子用セパレータを提供することを課題とする。

【解決手段】少なくとも耐熱性纖維と、フィブリル化液晶性高分子纖維とを含有する不織布に、低温プラズマ処理、界面活性剤処理、グラフト処理、スルホン化処理、フッ素処理、水流交絡処理、樹脂コーティング処理から選ばれる少なくともひとつの表面処理が施されていることを特徴とする、キャパシタ等の電気化学素子に用いることができるセパレータ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも耐熱性繊維と、フィブリル化液晶性高分子繊維とを含有する不織布に表面処理が施されていることを特徴とする電気化学素子用セパレータ。

【請求項2】 表面処理が低温プラズマ処理であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項3】 電子分光法(E S C A)によるセパレータ表面の酸素元素(O)と炭素元素(C)のピーク面積比(O/C比)が0.22~1.0であることを特徴とする請求項2記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項4】 表面処理が界面活性剤処理であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項5】 表面処理がグラフト処理であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項6】 表面処理がスルホン化処理であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項7】 表面処理がフッ素処理であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項8】 表面処理が水流交絡処理であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項9】 表面処理が樹脂コーティング処理であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項10】 表面処理がオゾン処理であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項11】 耐熱性繊維が液晶性高分子繊維であることを特徴とする請求項1~10のいずれか記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項12】 耐熱性繊維がポリエチル繊維であることを特徴とする請求項1~11のいずれか記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項13】 耐熱性繊維の綾度が0.5d tex以下であることを特徴とする請求項12記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項14】 不織布が、融点が200°C以上の樹脂を芯成分とし、融点が200°C未満の樹脂を鞘成分とする熱融着性芯鞘複合繊維とを含有し、かつ該熱融着性芯鞘複合繊維が熱融着されていることを特徴とする請求項1~13のいずれか記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項15】 不織布が、マイクロガラス繊維を含有することを特徴とする請求項1~14のいずれか記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項16】 不織布が、湿式法で製造されていることを特徴とする請求項1~15のいずれか記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項17】 電気化学素子が電解キャパシタまたは電気二重層キャパシタであることを特徴とする請求項1~16のいずれか記載の電気化学素子用セパレータ。

【請求項18】 電気化学素子が非水系電解液を用いて

なる電気化学素子である請求項1~17のいずれか記載の電気化学素子用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、電解液保持性に優れる電気化学素子用セパレータに関し、特に、電解キャパシタ、電気二重層キャパシタ等のキャパシタにおいて、優位に使用することができるセパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】電解キャパシタ、電気二重層キャパシタ等の電気化学素子は、近年その大容量化に伴い大型機器や自動車等に大量に使用されるようになっている。自動車等は高温状態で使用されるために、電気化学素子に対して安全性と耐熱性の向上が要求されている。また、小容量の電気化学素子においても、実装時に環境対策で使用されるようになった鉛フリーはんだに対応するために、250°C以上の温度に耐えることが必要である。こうした状況から、電気化学素子の構成部品のひとつであるセパレータにも耐熱性が求められている。

【0003】

耐熱性を向上させたセパレータとしては、耐熱性樹脂も用いたフィルムや不織布からなるセパレータが知られている。耐熱性樹脂は、電気化学素子に用いられている電解液に対する濡れ性が低く、電気化学素子を組み立てる際に、電解液注入工程が律速になることがあった。また、電解液保持能力も低く、電気化学素子の容量低下、液漏れ、経時的な電気特性の悪化等を引き起こすことがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、耐熱性が優れている上に、電解液に対する濡れ性や電解液保持能力をも有する電気化学素子用セパレータを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、電気化学素子用セパレータにおいて、少なくとも耐熱性繊維と、フィブリル化液晶性高分子繊維とを含有する不織布に表面処理が施されていれば良いことを見出した。

【0006】

セパレータが耐熱性繊維を含有する不織布からなることで、優れた耐熱性を有するセパレータを得ることができる。また、フィブリル化液晶性高分子繊維は、セパレータの電解液保持能力を向上させることができる。このようなセパレータに表面処理を施すことによって、電解液に対する濡れ性と電解液保持能力がさらに向上する。

【0007】

本発明の電気化学素子用セパレータに係わる表面処理としては、繊維表面に電解液に対する親和性を増大させる官能基を生成させる化学的表面処理と、繊維表面に凹凸を形成したり、繊維を交絡させたりして、

電解液保持空間を増大させる物理的表面処理を用いることができる。このような表面処理として、低温プラズマ処理、界面活性剤処理、グラフト処理、スルホン化処理、フッ素処理、水流交絡処理、樹脂コーティング処理、オゾン処理から選ばれる少なくともひとつの処理を施せば良い。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳説する。本発明の電気化学素子用セパレータは、少なくとも耐熱性繊維と、フィブリル化液晶性高分子繊維とを含有する不織布に表面処理が施されている。表面処理としては、低温プラズマ処理、界面活性剤処理、グラフト処理、スルホン化処理、フッ素処理、水流交絡処理、樹脂コーティング処理、オゾン処理から選ばれる少なくともひとつの処理を優位に用いることができる。これらの処理を複数組み合わせても良い。

【0009】本発明の電気化学素子用セパレータに係わる低温プラズマ処理とは、例えば、グロー放電処理、高周波放電処理、マイクロ波放電処理、コロナ放電処理等のことである。このような放電処理によって、不織布を構成する繊維表面に凹凸を形成したり、官能基を導入したりできる。

【0010】低温プラズマ処理では、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガス、窒素、酸素、二酸化炭素、空気、四フッ化メチレン、六フッ化エチレン、六フッ化硫黄、四フッ化窒素、アンモニア、ケトン、アルコール、エーテル、ジメチルホルムアミド、アルデヒド、アミン、有機カルボン酸等のガス存在下で処理することで、多種の官能基を導入することができる。

【0011】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、低温プラズマ処理が施されたセパレータでは、電子分光法（E S C A）によって測定された酸素元素（O）と炭素元素（C）のピーク面積比（O/C比）が0.22～1.0である。O/C比が0.22より小さいと、電解液に対する濡れ性、電解液保持能力が不足している。O/C比が1.0を超えると、低温プラズマ処理によって不織布を構成する繊維表面の一部が分解された状態になっているため、電気化学素子内で分解物が電解液中に遊離して、電気化学素子の電気特性を悪化させることがある。

【0012】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、界面活性剤処理としては、不織布を界面活性剤含有溶液に含浸した後、絞液・乾燥させる用法や、不織布に界面活性剤水溶液を塗布した後、絞液・乾燥させる方法、予め不織布を構成する繊維に界面活性剤を混練しておく方法等がある。界面活性剤の種類は特に限定されないが、電気化学素子の電気特性を低下させにくい非イオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0013】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、グラフト処理としては、例えばモノマーと重合開始

剤を含む溶液に不織布を没漬した後に加热する方法、不織布にモノマーを塗布した後に放射線を照射する方法、不織布に放射線を照射した後にモノマーを接触させる方法、増感剤とモノマーを含む溶液に不織布を没漬し、次いで紫外線を照射する方法があるが、繊維を劣化させることができない紫外線によるグラフト処理を優位に用いることができる。

【0014】本発明の電気化学素子用セパレータに係わるグラフト処理に用いることができるモノマーとしては

- 10 (メタ) アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、およびこれらの誘導体を挙げることができる。また、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルマレイミド、N-ビニルオキサゾリン、ビニルピリジン、ビニルメチルピリジン、ビニルエチルピリジン、ビニルベンジルトリメチルアミン、ビニルベンジルエチルジメチルアミン、ビニルベンジルトリアルキルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0015】紫外線によるグラフト処理は、脱酸素下で行われるのが好ましい。脱酸素下とは、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気でも良い。グラフト反応に寄与しなかったモノマーや、繊維に化学的に結合しなかったホモポリマーは、重合後洗浄工程を経て除去されることが好ましい。

- 30 【0016】モノマーと増感剤を溶解する溶液もしくは分散液の媒体としては、水を優位に用いることができる。モノマーや増感剤の水への溶解性が低い場合には、各種有機溶媒を添加することができる。

【0017】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、スルホン化処理としては、発煙硫酸、濃硫酸、クロロ硫酸、塩化スルフリル、亜硫酸ガス、無水硫酸と電子供与化合物とからなる錯体等を不織布と接触させて、不織布にスルホン酸基を導入する方法を用いることができる。接触工程は、気相系でも液相系でも行うことができる。

- 40 【0018】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、フッ素処理とは、フッ素ガスと、窒素やアルゴン等の不活性ガスと、酸素、二酸化炭素、二酸化硫黄等とを含有するする反応ガスによって不織布を処理する方法である。不織布の繊維に含まれている炭素（C）一炭素結合（C）や炭素（C）一水素（H）結合は、フッ素ガスによって、C=C結合、C-フッ素（F）結合、C-酸素（O）-F結合等に変化する。このような官能基が存在するところに、酸素や亜硫酸ガスが接触すると、スルホン酸基やカルボン酸基を、セパレータを構成する繊維上に容易に導入することができる。

【0019】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、水流交絡処理とは、支持体上に乗せた不織布の上方から水流を噴射し、不織布を構成する纖維を3次元的に交絡させる方法である。纖維が3次元交絡することで、電解液保持能力が向上する。

【0020】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、樹脂コーティング処理とは、電解液への親和性を増大させる官能基を含有する樹脂を溶解もしくは分散させた液に、不織布を含浸した後、絞液・乾燥させる方法、該溶液もしくは分散液を不織布に塗布した後、絞液・乾燥させる方法、予め不織布を構成する纖維に樹脂をコーティングした後、不織布を製造する方法等である。

【0021】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、オゾン処理とは、不織布をオゾンに暴露することで、官能基を導入する方法である。オゾン処理は、例えば、オゾン気流中に不織布を暴露する方法、オゾンを水や過酸化水素水に溶解させ、該水溶液に不織布を浸漬する方法等で行うことができる。オゾン処理後の不織布に、反応性官能基を有するモノマーを接触させることで、グラフト重合を行うこともできる。

【0022】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、耐熱性纖維は、全芳香族ポリアミド（アラミド）、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリエチレンテレフタート、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリアミド、半芳香族ポリエステル、半芳香族ポリエチルアミド、半芳香族ポリエーテル、半芳香族ポリカーボネート、ガラス等から構成された纖維を使用することができる。ここで、半芳香族とは、主鎖の一部に例えれば脂肪族を有するものを指す。これらの纖維は1種で使用しても、2種以上を併用しても良い。

【0023】これらの中でも特に耐熱性に優れている全芳香族ポリアミド纖維、全芳香族ポリエステル纖維を耐熱性纖維として、優位に用いることができる。纖維径は1~30μmが好ましい。

【0024】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、耐熱纖維として纖度が0.5d tex以下のポリエステル纖維を含有していることで、該纖維よりも太い耐熱性纖維とフィブリル化纖維との絡み合いを強くすることができ、均質なセパレータを得ることができる。また、電気化学素子がキャパシタの場合には、電極の短絡を防ぐために緻密性が要求されるが、イオン透過性を持たせ、かつ内部抵抗を小さくするために適当な細孔が必要となる。纖度が0.5d tex以下のポリエステル纖維を含有させることで、この細孔径を調節することができる。ポリエステル纖維としては、ポリエチレンテレフタート纖維、ポリブチレンテレフタート纖維を優位に用いることができる。

【0025】本発明の電気化学素子用セパレータにおい

て、十分な機械的強度を有するセパレータを得るために、纖維を熱融着させることができが好ましい。電気化学素子用セパレータの耐熱性を低下させないために、不織布が、融点が200°C以上の樹脂を芯成分とし、融点が200°C未満の樹脂を鞘成分とする熱融着性芯鞘複合纖維を用いることが好ましい。

【0026】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、不織布がガラス纖維を含有してなる不織布であると、寸法安定性が向上し、高温状態でも一定の空隙率を

維持することができる。また、ガラス纖維が平均纖維径3μm以下のマイクロガラス纖維である場合、均一で、かつ高い突刺強度を有する不織布を得ることができる。

【0027】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、液晶性高分子纖維とは、全芳香族ポリアミド纖維、全芳香族ポリエステル纖維、全芳香族ポリエステルアミド纖維、全芳香族ポリエーテル纖維、全芳香族ポリカーボネート纖維、全芳香族ポリアソメゾン纖維、ポリフェニレンサルファイド纖維、ポリ-p-フェニレンベンゾピスチアゾール纖維等を挙げることができる。このうち

20 全芳香族ポリアミド纖維、全芳香族ポリエステル纖維を優位に用いることができる。全芳香族ポリアミド纖維としては、パラ系全芳香族ポリアミド纖維が望ましい。

【0028】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、フィブリル化液晶性高分子纖維は、機械的剪断力によつて纖維軸と平行な方向に細分割された状態である。

フィブリル化液晶性高分子纖維の製造方法としては、例えば、纖維を構成するポリマー溶液に該ポリマーの沈殿剤を添加すると共に剪断力を加える方法、5mm以下の纖維を水に分散させて懸濁液とし、エマルジョンや分散体製造用の高圧均質化装置に導入して剪断力を加える方法、纖維を構成するポリマーからなる成型物に対して叩解等の機械的剪断力を加える方法等を挙げができる。

これらの方針を、2つ以上組み合わせてフィブリル化液晶性高分子纖維を製造しても良い。フィブリル化液晶性高分子纖維を含有することで、緻密で均質な電解液保持能力に優れた電気化学素子用セパレータを得ることができる。

【0029】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、耐熱性纖維およびフィブリル化液晶性高分子纖維の含有量は、特に限定されるものではないが、耐熱性を考慮すると、耐熱性纖維の含有量は30質量%以上であることが好ましい。また、フィブリル化液晶性高分子纖維の含有量は、纖維の脱落を考慮すると、70質量%以下であることが好ましい。

【0030】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、不織布は乾式法と湿式法のいずれの方法でも製造することができるが、薄膜で均質なセパレータを製造するためには、湿式法を用いることが好ましい。湿式法とは、通常、纖維を分散助剤、増粘剤等を用いて均一に分

散してスラリーとし、該スラリーを水で適当な濃度に希釈して、水性スラリーとした後、抄紙機を用いてシート化して不織布を得る方法である。抄紙機としては、長網抄紙機、円網抄紙機、傾斜型抄紙機、短網抄紙機、さらには2種以上を組み合わせたコンビネーションマシン等を用いることができる。本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、不織布は多層構造であっても良い。

【0031】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、不織布の坪量は特に制限は無いが、 $5\sim 50\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $10\sim 30\text{ g/m}^2$ がさらに好ましい。また、不織布の厚みは特に制限は無いが、電気化学素子を小型化するためには薄い方が好ましく、 $10\sim 200\mu\text{m}$ 、より好ましくは $15\sim 100\mu\text{m}$ である。不織布の厚みは、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、熱カレンダー、ソフトカレンダー、熱ソフトカレンダー処理によって調整することができる。

【0032】本発明の電気化学素子用セパレータにおいて、不織布の空隙率は、 $20\sim 80\%$ が好ましい。空隙率が 20% より小さい場合、十分な電解液を保持することができず、また 80% より大きい場合、不織布の機械的強度が低くなってしまい、短絡の原因となったり、電気化学素子組立工程において支障をきたしたりする。

【0033】本発明の電気化学素子用セパレータは、機械的強度を上げるために、 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $180\sim 250^\circ\text{C}$ で熱処理されていることが好ましい。該熱処理によって、前述の融点が 200°C 以上の樹脂を芯成分とし、融点が 200°C 未満の樹脂を鞘成分とする熱融着性芯鞘複合繊維が軟化、溶融して、自他繊維と融着し、セパレータの機械的強度を上げることができる。

【0034】本発明の電気化学素子用セパレータに係わる電気化学素子としては、一次電池、二次電池等の電池、電気二重層キャパシタ、電解キャパシタ等のキャパシタ等を挙げることができる。これらの電気化学素子に用いられる電解液は、水溶液系でも、非水溶液系でもどちらでもよいが、高容量の電気化学素子が得られることから、非水系電解液を優位に用いることができる。

【0035】非水電解液の溶媒としては、塩化チオニル、塩化スルフリル、液体アンモニア等の無機溶媒、チオフェン、硫化ジエチル等の硫黄化合物、アセトニトリル、ジエチルアミン、アニリン等の窒素化合物、酢酸、酪酸等の脂肪酸、及びこれらの酸無水物、エーテル、アセタール、シクロヘキサンなどのケトン、エステル、フェノール、アルコール、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ジメチルポリシロキサンなどが使用できる。特に、精製したジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカルボニル結合を有するエステル系化合物、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒ

ドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシエタン、1, 3-ジオキサン等のエーテル系化合物等及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0036】非水系電解液の電解質として、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミニニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれる陽イオンと、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、チオシアノ酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、テトラフェニルホウ素酸イオン、硝酸イオン、有機酸イオン、過マンガン酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、チオ硫酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、 $7, 7, 8, 8$ -テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $X_1\text{SO}_3^-$ 、 $[(X_1\text{SO}_2)(X_2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ 、 $[(X_1\text{SO}_2)(X_2\text{SO}_2)(X_3\text{SO}_2)\text{C}]^-$ 及び $[(X_1\text{SO}_2)(X_2\text{SO}_2)\text{Y}\text{C}]^-$ から選ばれる陰イオンとからなる化合物が挙げられる。ここで、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び Y は電子吸引性基である。好ましくは、 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々独立して炭素数が $1\sim 6$ のパーグルオロアルキル基又はパーグルオロアリール基であり、 Y はニトロ基、ニトロゾ基、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基である。 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々同一であっても、異なっていても良い。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例で詳説する。

30 【0038】実施例1

不織布の製造

平均纖維長 0.5 mm で、少なくとも纖維の一部が $1\mu\text{m}$ 以下にフィブリル化されたパラ系全芳香族ポリアミド纖維 30% 質量%、纖度 0.1 d tex 、纖維長 3 mm のポリエステル纖維 20% 質量%、纖度 0.4 d tex 、纖維長 3 mm のポリエステル纖維 20% 質量%、芯部に融点 255°C のポリエステル、鞘部に融点 110°C の変性ポリエステルを用いた芯鞘型複合繊維（纖度 1.7 d tex 、纖維長 5 mm ） 30% 質量%を分散助剤および消泡剤と共にパルバーを用いて水中に分散させた。これを水で希釈し、円網抄紙機を用いて、坪量 20 g/m^2 の不織布を製造した。この不織布の両面を、 200°C に加熱した直径 1.2 m のドラムロールを用いて、速度 $10\text{ m}/\text{分}$ で熱処理し、芯鞘型複合繊維を熱融着させるとともに、厚みを調整した。得られた不織布Aは、坪量 20 g/m^2 、厚み $45\mu\text{m}$ 、空隙率 70% であった。

【0039】表面処理

不織布Aの両面に、片面当たりの総エネルギー $300\text{ W}/\text{m}^2$ で、コロナ処理を行い、電気化学素子用セパレータI（坪量 20 g/m^2 、厚み $45\mu\text{m}$ ）を得た。電

子分光法でO/C比を測定したところ、0.39であった。コロナ処理前の不織布AのO/C比は0.20であった。

【0040】実施例2

表面処理

実施例1で得られた不織布Aの両面に、片面当たりの総エネルギー250W分/m²で、コロナ処理を行い、電気化学素子用セパレータII（坪量20g/m²、厚み4.5μm）を得た。電子分光法でO/C比を測定したところ、0.22であった。コロナ処理前の不織布AのO/*10

非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル） 0.5質量

%

イオン交換水

【0043】実施例4

実施例1で得られた不織布Aを、下記の処理液に浸漬した後、脱酸素下で110Wの低圧水銀灯を不織布の両面に3cm離して設置し、紫外線を90秒照射した。次いで、イオン交換水で不織布を洗浄し、120℃のヤンキ

アクリル酸

ベンゾフェノン

ポリオキシエチレンオレイルエーテル

イオン交換水

【0045】実施例5

表面処理

実施例1で得られた不織布Aを温度60℃の発煙硫酸溶液中に2分間浸漬した。次いで、イオン交換水で不織布を洗浄し、120℃のヤンキードライヤーで乾燥させ、スルホン化処理が施された不織布を得、これを電気化学素子用セパレータV（坪量20g/m²、厚み4.8μm）とした。

【0046】実施例6

表面処理

実施例1で得られた不織布Aを鉄製の反応容器に入れ、容器内を真空状態にした後、フッ素ガス5%、亜硫酸ガス10%、窒素ガス85%からなる反応ガスを導入した。室温で5分間放置した後、反応ガスを排気し、処理後の不織布Aを電気化学素子用セパレータVI（坪量20g/m²、厚み4.8μm）とした。

【0047】実施例7

表面処理

0.1Torr、13.56MHz、1.0W/cm²でプラズマ（グロー）放電を発生させ、酸素ガス導入して、実施例1で得られた不織布Aに、プラズマ処理を施した。処理後の不織布Aを電気化学素子用セパレータVI（坪量20g/m²、厚み4.7μm）とした。電子分光法でO/C比を測定したところ、0.42であった。プラズマ処理前の不織布AのO/C比は0.20であった。

【0048】実施例8

表面処理

*C比は0.20であった。

【0041】実施例3

表面処理

実施例1で得られた不織布Aを、下記の処理液に浸漬した後、120℃のヤンキードライヤーで乾燥させて、界面活性剤処理が施された不織布を得、これを電気化学素子用セパレータIII（坪量20g/m²、厚み4.6μm）とした。

【0042】

非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルエーテル） 0.5質量

%

イオン交換水

※ドライヤーで乾燥させて、カルボン酸基含有単量体がグラフト重合された不織布を得、これを電気化学素子用セパレータIV（坪量22g/m²、厚み4.8μm）とした。

【0044】

2.0質量%

0.4質量%

0.6質量%

7.9質量%

実施例1で得られた不織布Aを100メッシュのステンレススワイヤーである多孔質支持体上に搬送して、表1の条件を有するノズルヘッドを用いて柱状水流によって、30m/minで交絡処理を施した。次いで、反対面からも同様の条件で、交絡処理を施した。交絡後、120℃のヤンキードライヤーで乾燥し、水流交絡を施した不織布Aを得た。該不織布を電気化学素子用セパレータVIII（坪量20g/m²、厚み4.6μm）とした。

【0049】

【表1】

ヘッド番号	1
ノズル径(μm)	120
ノズル間隔(mm)	0.6
列数	2
圧力(kg/cm ²)	15

40 【0050】実施例9

表面処理

実施例1で得られた不織布Aを下記の水分散液に含浸した後、120℃のヤンキードライヤーで乾燥し、樹脂コーティング処理を施した不織布Aを得、該不織布を電気化学素子用セパレータIX（坪量23g/m²、厚み4.9μm）とした。

【0051】

ポリビニルアルコール 1.0質量%

1-ブタノール 1.0質量%

イオン交換水 8.0質量%

分/m²で、コロナ処理を行い、電気化学素子用セパレータXII（坪量18g/m²、厚み50μm）を得た。電子分光法でO/C比を測定したところ、0.37であった。コロナ処理前の不織布のO/C比は0.20であった。

【0057】電気化学素子用セパレータの評価

実施例で得られた電気化学素子用セパレータを以下の方法で評価し、結果を表2に示した。また、比較例として、表面処理が施されていない不織布A～Cを電気化学

10 素子用セパレータI～IIIとして用い、同様の評価をし、結果を表3に示した。

【0058】(1) 電解液保持能力の測定

各電気化学素子用セパレータから10×10cmの大きさの試験片を採取し、水分平衡状態となったときの重量W[g]を測定する。次に電解液（1M (C₂H₅)₄BF₄/プロピレンカーボネート溶液）に試験片を浸漬し、1時間以上放置した後、液中から取り出して試験片の1つの角を吊り下げ、10分間液切りした後の重量W₁[g]を測定し、式数1より電解液保持率[%]を測定した。

【0059】

【数1】

$$\text{電解液保持率} [\%] = [(W_1 - W) / W] \times 100$$

【0060】(2) 電解キャパシタの評価

厚み0.05mm、エッチング孔の直径1～5μmのアルミニウム箔で作られた電極の片面に陽極用コネクタをスポット溶接した後、90℃の温度に保たれたホウ酸水溶液（濃度80g/l）に浸漬し、30Aの電流で15分間、アルミニウム箔面を酸化して、酸化アルミニウム誘電体層を形成し、電解キャパシタ用陽極を作製した。厚み0.05mm、エッチング孔の直径1～5μmのアルミニウム箔で作られた電極の片面に陰極用コネクタをスポット溶接することで、電解キャパシタ用陰極を作製した。

30 【0061】各電気化学素子用セパレータを陽極の誘電体層上に配置し、陰極と合わせて巻き取った後、電解キャパシタ用セル内に挿入し、電解液（フタル酸テトラメチルアンモニウム 24.1質量%、γ-ブチロラクトン 70質量%、エチレングリコール 5.9質量%）

40 を注入した後、セルを封じて、アルミ電解キャパシタを製造した。このアルミ電解キャパシタの初期静電容量と、80℃で2週間保存した後の静電容量を測定した。

【0062】(3) 電気二重層キャパシタの評価

非表面積が2000m²/g、平均粒径が8μmの高活性活性炭80g、アセチレンブラック10g、及び12%濃度のPVDF（N-メチルピロリドン溶液）100g、N-メチルピロリドン150gを混合して活性炭含有液を作製した。この液をアルミニウム箔上に塗布して、電気二重層キャパシタ用電極を作製した。

50 【0063】この電極と、各電気化学素子用セパレータ

【0052】実施例10

表面処理

過酸化水素70ppmを添加した水溶液に、オゾンを1g/時間で導入し、該水溶液に実施例1で得られた不織布Aを2時間浸漬し、120℃で乾燥させて、オゾン処理を施した不織布Aを得、該不織布を電気化学素子用セパレータX（坪量20g/m²、厚み48μm）とした。

【0053】実施例11

不織布の製造

フィブリル化パラアラミド繊維5質量%、纖度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維30質量%、纖度0.5d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維30質量%、纖度1d tex、繊維長3mmの融点255℃のポリエステル/融点110℃の変性ポリエステル芯鞘繊維30質量%、平均繊維径3μmのマイクロガラス繊維5質量%を分散助剤と共にパルパーを用いて水中に分散し、次いで水で所定濃度に希釈してスラリーを調整した。このスラリーから、円網抄紙機を用いて湿式法で、坪量18g/m²、厚み100μmの湿式不織布を製造した。この湿式不織布に対して150℃で熱カレンダー処理を行い、繊維を熱融着させると共に厚みを調整した。得られた不織布Bは、坪量18g/m²、厚み50μm、空隙率74%であった。

【0054】表面処理

13.56MHz、1.0W/cm²でプラズマ（グロー）放電を発生させ、酸素ガス導入して、不織布Bに、プラズマ処理を施した。処理後の不織布Bを電気化学素子用セパレータXI（坪量20g/m²、厚み48μm）とした。電子分光法でO/C比を測定したところ、0.38であった。プラズマ処理前の不織布BのO/C比は0.19であった。

【0055】実施例12

不織布の製造

平均繊維長0.5mmで、少なくとも繊維の一部が1μm以下にフィブリル化されたパラ系全芳香族ポリアミド繊維50質量%、纖度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維20質量%、芯部に融点255℃のポリエステル、鞘部に融点110℃の変性ポリエステルを用いた芯鞘型複合繊維（纖度1.7d tex、繊維長5mm）30質量%を分散助剤および消泡剤と共にパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で希釈し、円網抄紙機を用いて、坪量20g/m²の不織布を製造した。この不織布の両面を、200℃に加熱した直径1.2mのドラムロールを用いて、速度10m/分で熱処理し、芯鞘型複合繊維を熱融着させるとともに、厚みを調整した。得られた不織布Cは、坪量18g/m²、厚み50μm、空隙率77%であった。

【0056】表面処理

不織布Cの両面に、片面当たりの総エネルギー250W

とを積層して、角形の積層型電気二重層キャパシタ用セル内に挿入し、電解液 ($(C_2H_5)_4BF_4$ 15.3質量%、プロピレンカーボネート 84.7質量%) を注入した後、セルを封じて電気二重層キャパシタを作製*

*した。この電気二重層キャパシタの初期内部抵抗と、80°Cで2週間保存した後の内部抵抗を測定した。

【0064】

【表2】

実施例	セパレータ	電解液 保持率 %	電解キャパシタ		電気二重層キャパシタ	
			初期 静電容量 μF	80°C 2週間 保存後の 静電容量 μF	初期 内部抵抗 $m\Omega$	80°C 2週間 保存後の 内部抵抗 $m\Omega$
1	I	305	247	239	47	60
2	II	299	238	230	61	54
3	III	298	235	228	60	54
4	IV	325	252	241	43	46
5	V	307	246	236	46	48
6	VI	304	249	233	50	54
7	VII	301	240	229	49	53
8	VIII	289	228	229	51	54
9	IX	310	247	238	43	46
10	X	299	236	225	50	53
11	XI	315	249	238	42	45
12	XII	380	254	241	38	41

【0065】

【表3】

比較例	セパレータ	電解液 保持率 %	電解キャパシタ		電気二重層キャパシタ	
			初期 静電容量 μF	80°C 2週間 保存後の 静電容量 μF	初期 内部抵抗 $m\Omega$	80°C 2週間 保存後の 内部抵抗 $m\Omega$
1	i	265	221	198	55	61
2	ii	274	231	206	52	58
3	iii	281	286	212	49	54

【0066】表2および表3の結果から明らかのように、本発明の電気化学素子用セパレータは、電解液への親和性を増大させるような表面処理がなされているので、比較例のセパレータよりも高い電解液保持率を示した。

【0067】また、本発明の電気化学素子用セパレータを用いたアルミ電解キャパシタの初期容量は、比較例の電気化学素子用セパレータを用いたアルミ電解キャパシタよりも高かった。また、高温で保存した場合もその容量を安定に保つことができた。

【0068】本発明の電気化学素子用セパレータを用いた電気二重層キャパシタは、内部抵抗が比較例の電気化学素子用セパレータを用いた電気二重層キャパシタよりも低かった。また、高温で保存した場合、内部抵抗の上昇が低く、安定した電気特性を示した。

【0069】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明の電気化学素子用セパレータは、電解液保持能力に優れ、電気化学素子の高容量化、安定化を可能にするという秀逸な効果をもたらす。

フロントページの続き

(72) 発明者 高岡 和千代
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

F ターム(参考) SH021 BB09 BB11 BB12 BB15 CC02
EE02 EE08 EE28 HH01 HH03
HH04 HH06
SH029 AM03 CJ02 CJ05 CJ11 DJ04
EJ06 EJ12 HJ03 HJ07 HJ14